



TITLE:

単位要素(分子)の形の相転移に及ぼす影響(基研短期研究計画「形の物理学」,研究会報告)

AUTHOR(S):

中野, 藤生

---

CITATION:

中野, 藤生. 単位要素(分子)の形の相転移に及ぼす影響(基研短期研究計画「形の物理学」,研究会報告). 物性研究 1981, 36(1): A8-A11

ISSUE DATE:

1981-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90240>

RIGHT:

## References

- 1) D'Arcy W. Thompson: "*On Growth and Form*" (Cambridge University Press, 1917; 2nd ed. 1942).
- 2) 高木隆司「「かたちの探究」(ダイヤモンド社, 1978)
- 3) 平田森三 「キリンのまだら」(自然選書, 中央公論社, 1975)
- 4) 平田森三 科学 3 (1933), 461 ; 4 (1934), 6  
丘 英通 科学 3 (1933), 503
- 5) P. S. Stevens: "*Patterns in Nature*" (Little, Brown & Co. 1974; Penguin Books, 1976).
- 6) M. Tanemura, Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita, and A. Ueda: Prog. Theor. Phys. 58 (1977), 419.
- 7) T. Ogawa and M. Tanemura: Prog. Theor. Phys., 51 (1974), 399.
- 8) M. R. Hoare: Adv. Phys., 20 (1971), 161.
- 9) T. Ogawa: Z. Phys. B28 (1977), 73. T. Ogawa and S. Nara: Z. Phys. B33 (1979), 69.
- 10) S. Ino: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 346.
- 11) J. Bertrand: "*Calcul des Probabilites*" (Paris, 1907).  
M. G. Kendall and R. A. P. Moran: "*Geometrical Probability*" (Charles Griffin & Co. Ltd., 1963).

## 単位要素(分子)の形の相転移に及ぼす影響

名大・工 中 野 藤 生

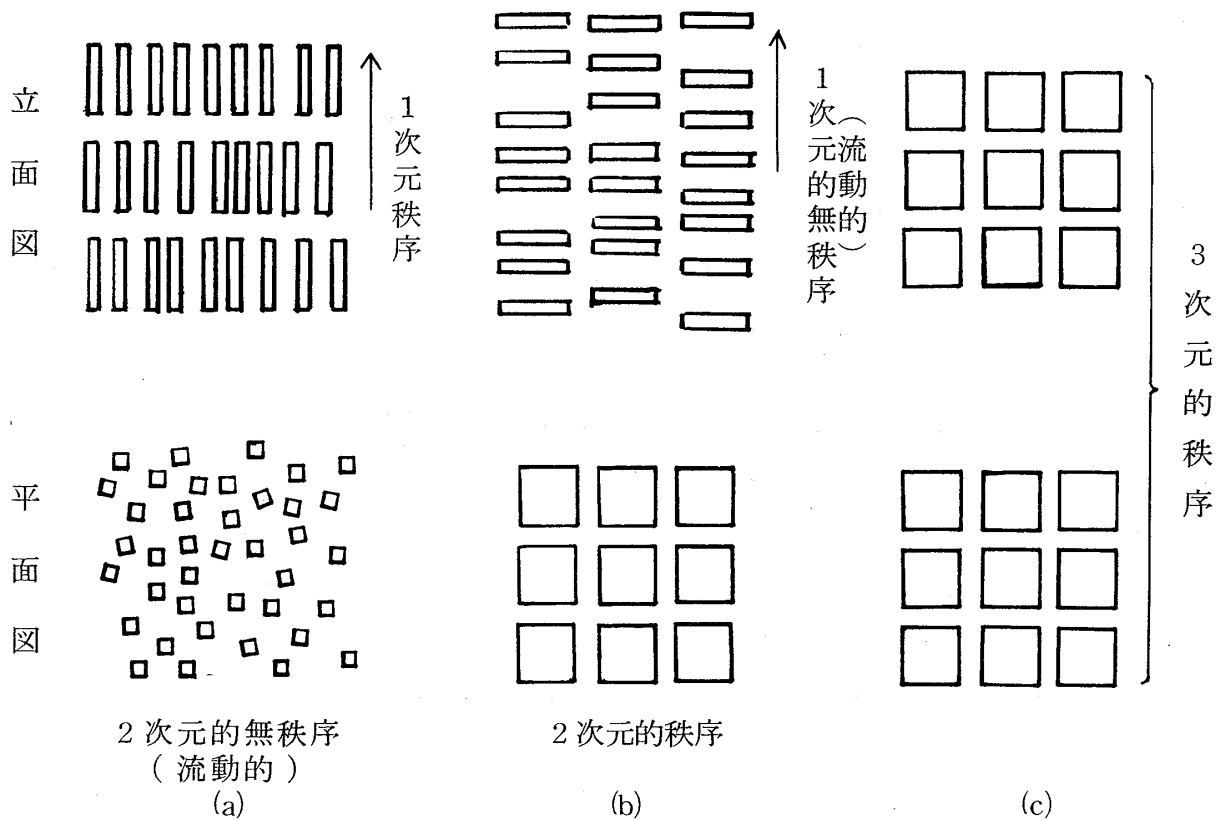
小川氏の講演「形の物理学」の後の討論時間に述べたコメント

小川さんのお話に出てきた問題(分子は点とみなして, 多数の点が液相などではどのように分布しているか, Voronoi 多面体の統計分布に基いてそれを調べる)のほかに, むしろそれ以前に分子(単位要素)の形がどのようなものであるかが現象形態を規定することがあると思われる。そのことに関連して私どもの研究室における最近 10 年ばかりの研究経験に照して感じたことを述べる。対称破りポテンシャルの方法<sup>1)</sup>に基いて体系の自由エネルギーを秩序パラメータの

関数として算出する手続きを各種の体系に適用して相転移を論ずるなかで（強磁性のように2次転移の場合だけでなく1次転移でも何でもよい），ここでは一定の形状の剛体分子の集団における並進対称性の破れをとくに問題にする。この方法によって他の現象では秩序相の出現が1次近似でも導出される（むしろ安易に導出され過ぎる）のに対し，剛体球系の場合には第2ビリアル展開では秩序相（結晶相）は導出されず，第4ビリアル展開まで必要となる<sup>2)</sup>

しかるに方位をそろえた剛体棒（非球形）分子については液晶系に見られる1次元秩序相（スメクチックA相。1図(a)に当る）がすでに第2ビリアル展開で導かれている<sup>2)</sup>。さらに最近の星野の計算によると，立方体の剛分子に対しても同じ近似で3次元秩序相（結晶相）が導かれ，さらに正方盤状剛分子についても同じく2次元秩序相（ディスコチック液晶相に該当する）が導出された。ここで注意を喚起しておきたいのは，いずれも角ばった分子の方位をすべて一定に保ったまま，並進対称性の変化を問題にしていることである。つまり方位について秩序が存在している場合には，並進性の秩序が現われ易いのである。球形分子は非球形分子の方位の無秩序状態（どの方位も等確率で現れる）になっていると解することもできる。その場合には並進性秩序は出現しにくいということである。

丸い形というのは方向の揺動がきついという物理的事実の反映であると考えられ，そのことが結晶化など並進性の秩序の出現を起りにくくするということを言いたい。

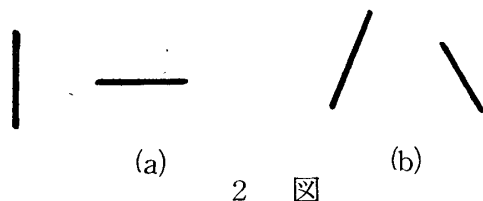


1 図

上記の方形の剛分子の 1, 2, 3 次元的秩序を立面図, 平面図としてそれぞれ 1 図(a), (b), (c) に示しておく。

軟い分子間ポテンシャルの異方性も形状の異方性と同じように相転移に顕著な影響を及ぼす。 $H_2$  分子など 4 重極子間相互作用を及ぼし合う分子対のポテンシャル・エネルギーは分子対が互いに垂直になるときに最小であるが, 結晶相では f.c.c. が構成され, 基底状態では各分子軸は  $(1, \pm 1, \pm 1)$  方向のどれかを向く (Pa 3 構造) ことが分っている<sup>4)</sup>。つまり自由な分子対と結晶内の分子対とでは分子対の相対方位が異なっているのである<sup>5)</sup>。スピン対の交換相互作用ではこういうことはなく, 結晶内の基底状態のスピン対は互いに平行であるが, 自由なスピン対でも同じである。 $H_2$  分子結晶では  $H_2$  分子は他分子との折れ合いのため, かなり無理をして  $(1, \pm 1, \pm 1)$  方向をとっているのである。そのため秩序構造 Pa 3 は安定性がよくなく, 揺動が著しいと考えられ, 秩序は壊れ易い。この効果を取り入れるため, 秩序から外れた分子が完全に自由分子にならず一部は 2 図(a)のような束縛対になると考えて取り扱うと結果が改善される<sup>5)</sup>。分子結晶の方向相転移におけるこのような効果はこれまで気にかけていないようであるが, 最近山本常信氏の所でメタンの場合に同じような計算を試みられたら, 相の現れ方がかなり変わったそうである。

研究会のあと, 山本氏, 本間氏と話し合ったことがこの記事を作るのに役立った。お礼申しあげる。



## 参 考 文 献

- 1) H. Nakano, M. Hattori, Prog. Theor. Phys. **49** (1973) 1752.
- 2) 中野, 矢野, 物性研究 **24**, No. 1 (1975) A 78.  
中野, 本間, 物性研究 **28**, No. 1 (1977) A 15.
- 3) M. Hosino, H. Nakano, H. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., **46** (1979) 1709, **47** (1979) 740.
- 4) O. Nagai, T. Nakamura, Prog. Theor. Phys. **24** (1960) 432, **30** (1963) 412.
- 5) J. C. Raich, R. D. Etters, Nuovo Cimento **LVIIB** 224 (1968),  
R. J. Lee, J. C. Raich, Phys. Rev. **B5** (1972) 1591.  
T. Nakamura, Prog. Theor. Phys. **14** (1955) 135.
- 6) S. Homma, H. Nakano, Sol. St. Comm. **35** (1980) 635.

中野氏のコメントへ（小川 泰）

Voronoi 分割の方法の効用について生じうる誤解を懸念して、一言述べさせていただきます。

中野氏の指摘された、「分子の形が現象形態をどう規定するか」という問題は、興味深い「形の問題」の一つだと思います。Voronoi 多面体について私の関わった研究は、球対称粒子の系を対象としておりますが、Voronoi 分割による構造解析の手法自体は、複雑な形の分子の系に対しても適用できます。例えば棒状分子の系での Voronoi 分割は分子の中心位置を基として行うことができ、その結果は、長い多面体をもつ分割が得られる筈です。

## 非晶質構造におけるパッキング問題

東大・理 二 宮 敏 行

### § 1. はじめに

非晶質固体の中では、原子の配置にトポロジカルに乱れているが、その密度が結晶とほとんど変わらないことを反映して、全く乱雑ではあり得ない。すなわち、長距離にわたっての秩序は存在しないが、最隣接原子間距離と配位数は結晶とほぼ同じである。したがって、非晶質構造の特徴は、1) 短距離秩序の存在、2) 長距離無秩序、そして3) 高い充填率（全体の接続性）という3つのある意味では矛盾する要請を満たすような原子のパッキングの仕方はどのようなものを指定することによって与えられる。ここでは、これまでに調べられているモデルにおける中距離秩序（数個～数十個の原子の配置についての記述）を概観する。

### § 2. Dense Random Packing Model<sup>1)</sup>

非晶質金属についてのこのモデルは多くの研究者によって調べられており、動径分布関数の実験との一致も良い。中距離秩序については、Voronoi 多面体、Bernal 多面体の形で統計が与えられている。Bernal 多面体（原子を頂点に持つ多面体）に関しては、a) 非晶質構造は非常に多数の tetrahedra を含むこと、b) tetragonal dodecahedra, trigonal prism のような非結晶的単位構造を100原子あたり15～25個含むことが見出されている。tetrahedra は結晶を構成する unit の一つであるが、これだけの集合では5回対称の形をつくり空間を充填し得ない。し